

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAÎTÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

101532793

(43) Date de la publication internationale
6 mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/038834 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 4/00(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2003/001619(22) Date de dépôt international :
23 octobre 2003 (23.10.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
2,409,524 23 octobre 2002 (23.10.2002) CA

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : HYDRO-QUÉBEC [CA/CA]; 85, rue Sainte-Catherine Ouest, 10e étage, Montréal, Québec H2X 3P4 (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ZAGHIB, Karim [CA/CA]; 3672 Belcourt, Longueuil, Québec

J4M 2M7 (CA). CHAREST, Patrick [CA/CA]; 1662, rue Calixa-Lavallée, Sainte-Julie, Québec J3E 1P2 (CA). GUERFI, Abdelbast [CA/CA]; 8655, boulevard Rivard, Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). PERRIER, Michel [CA/CA]; 6323, 28e Avenue, Montréal, Québec H1T 3H8 (CA). KINOSHITA, Kimio [US/US]; 20 644 Nancy Court, Cupertino, CA 95014 (US).

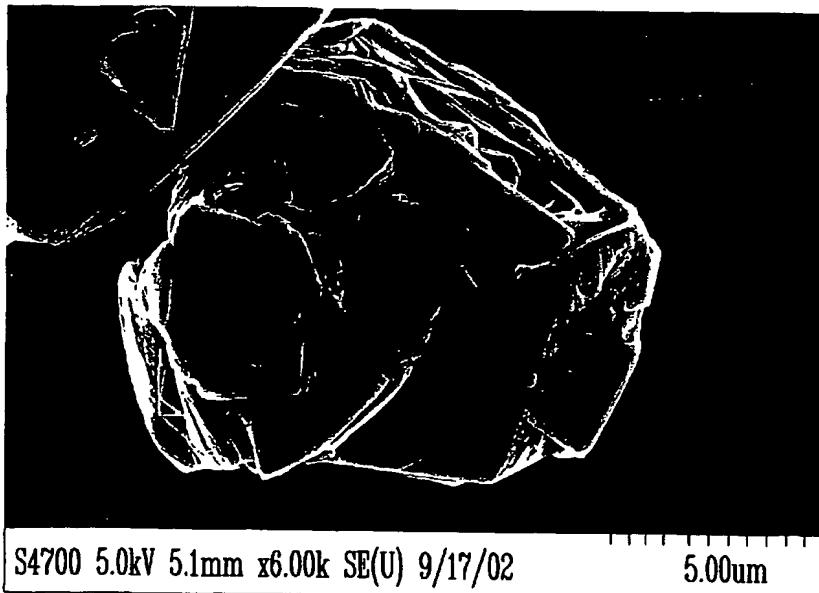
(74) Mandataire : OGILVY RENAULT; Attn: Michel Bélanger, Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3 (CA).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PARTICLE COMPRISING A GRAPHITE CORE COATED WITH AT LEAST A CONTINUOUS OR DISCONTINUOUS COATING, METHOD FOR OBTAINING SAME AND USES THEREOF

(54) Titre : PARTICULE COMPORTANT UN NOYAU À BASE DE GRAPHITE RECOUVERT D'AU MOINS UNE COUCHE CONTINUE OU DISCONTINUE, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS



(57) Abstract: The invention concerns a method for combined grinding of a homogeneous mixture of particles comprising a conductive core consisting of at least one graphite and continuously or discontinuously coated with at least a material other than the one constituting the core, the core particles being of greater size than those of the particles used for producing the coating of the cores by combined grinding. The resulting particulate mixtures exhibit electrochemical and mechanical properties making them suitable to be advantageously used in electrochemical batteries and in paints.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/038834 A2

Best Available Copy



(84) **États désignés (regional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** Procédé de préparation par cobroyage d'un mélange homogène de particules comportant un noyau conducteur constitué d'au moins un graphite et enrobé de façon continue ou discontinue par au moins un matériau différent de celui qui constitue le noyau, les particules des noyaux étant supérieures en taille à celles des particules utilisées pour réaliser l'enrobage des noyaux par cobroyage. Les mélanges de particules obtenus présentent des propriétés électrochimiques et mécaniques qui leur permettent d'être avantageusement utilisés dans les batteries électrochimiques et dans les peintures.

WO 2004/038834

**PARTICULE COMPORTEANT UN NOYAU À BASE DE GRAPHITE
RECOUVERT D'AU MOINS UNE COUCHE CONTINUE OU
DISCONTINUE, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEURS
UTILISATIONS**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à de nouvelles particules constituées d'un noyau conducteur à base de graphite. Le noyau de ces particules est au moins partiellement enrobé à l'aide d'un 10 deuxième matériau. La surface externe du noyau est recouverte en tout ou en partie par le deuxième matériau d'une nature et/ou d'une forme physique différente de celle du noyau.

La présente invention est également relative à des procédés permettant la préparation de 15 mélanges homogènes de particules enrobées de l'invention, par cobroyage des particules destinées à en constituer le noyau avec les particules d'un agent fonctionnel interréactif. Les particules de l'agent fonctionnel interréactif possèdent une taille supérieure à celle des particules constitutives du noyau des particules enrobées de l'invention.

La présente invention est également relative aux utilisations de ce nouveau type de particules qui 20 possèdent des propriétés électrochimiques et mécaniques particulièrement intéressantes notamment comme matériau constitutif d'électrodes pour générateurs électrochimiques et comme additif dans les peintures.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

25

Le brevet japonais portant le numéro P2000-51121 décrit une batterie secondaire à base de lithium composée d'une anode dont le composant principal est du carbone et une cathode dont le composant principal est un oxyde métallique de transition contenant du lithium et un électrolyte. Le matériau de cathode composant la cathode précédemment mentionnée contient une surface 30 modifiée par du carbone couvert par une structure spinelle à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ce matériau possède un voltage d'activité supérieur à 1,2 volts, et présente à ce voltage une passivation limitée. Ce matériau cathodique est obtenu en mélangeant un hydroxyde de lithium et un oxyde de titane avec du carbone dans une solution colloïdale. Après séchage et solidification, le

mélange est traité à une température comprise en 400 ° et 1 000 ° Celsius dans une atmosphère non oxydante.

Le brevet US-A-5.521.026 décrit la préparation de dispersions polymériques comportant de 5 grandes quantités de particules solides non conductrices, par cobroyage, en présence d'un solvant non-polaire. Les films d'épandage obtenus pour les batteries à partir de ces dispersions polymériques sont plus uniformes et présentent une moindre porosité.

Les procédés connus à ce jour pour la préparation de particules enrobées présentent notamment 10 les inconvénients suivants:

- l'utilisation d'importantes quantités de solvants toxiques;
- une durée très longue de mise en œuvre du procédé;
- des coûts très élevés notamment dans le cas de procédés utilisant des techniques de déposition par plasma;
- un manque de polyvalence en ce qui concerne la diversité des particules enrobées qui peuvent être préparées par mise en œuvre d'un même procédé;
- des problèmes d'agglomération et de très grande dispersion granulométrique au niveau des particules préparées; et
- une limitation en ce qui concerne l'épaisseur de l'enrobage qui peut être déposé sur le 20 noyau.

Les particules enrobées connues à ce jour présentent notamment l'inconvénient de présenter une porosité non uniforme qui est préjudiciable à la puissance des batteries incorporant de tels matériaux.

Il existait donc un besoin pour un nouveau procédé permettant la préparation de particules enrobées et dépourvu d'au moins un des inconvénients des procédés de l'art antérieur.

Il existait également un besoin pour des mélanges de nouvelles particules enrobées possédant au 30 moins une des propriétés suivantes:

- une distribution homogène;
- l'absence de petites particules (fines);

- une bonne capacité électrochimique;
- une bonne sécurité lors de leur incorporation dans des batteries et
- une bonne stabilité mécanique de l'enrobage.

5 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Figure 1: cette figure illustre de façon schématique 3 modes distincts de mise en œuvre d'un procédé selon la présente invention qui permettent l'enrobage d'une particule de graphite par différents matériaux et par la méthode de mécanofusion.

10

La méthode A schématise l'enrobage par des particules de graphite de petite taille (B) sur un graphite de grande taille (A) et de forme prismatique.

La méthode B schématise l'enrobage d'un même graphite par de la céramique.

15

La méthode C schématise l'enrobage d'un même graphite par des particules métalliques.

Figure 2: cette figure représente, de façon schématique, le principe d'enrobage du graphite par différents types de matériaux: graphite, céramique et métal.

20

Figure 3: cette figure représente, de façon schématique, l'enrobage du graphite par une multicouche de matériaux tels un métal, une céramique ou un graphite ainsi que l'enrobage par des couches constituées de mélanges de ces matériaux.

25

Figures 4 et 5: ces figures sont des photos réalisées au microscope électronique à balayage (MEB) et montrant l'enrobage d'un graphite de taille de 20 micromètres, par un graphite de taille comprise respectivement entre 3 et 5 micromètres en utilisant la méthode de mécanofusion.

30

Figures 6A et 6B sont des photos au MEB des particules enrobées selon l'invention obtenues dans l'exemple A.

Figures 7A et 7B sont des photos au MEB des particules enrobées selon l'invention obtenues dans l'exemple C.

Figures 8A et 8B sont des photos au MEB des particules enrobées obtenues dans l'exemple F.

5

Figures 9A et 9B sont des photos au MEB des particules enrobées obtenues dans l'exemple G.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

10 La présente invention est relative à un procédé qui permet la préparation de particules constituées d'un noyau conducteur comportant au moins un graphite enrobé au moins partiellement sur sa surface par cobroyage avec des plus petites particules d'un agent fonctionnel interréactif d'une taille déterminée et d'une nature et/ou d'une forme différente de celle du noyau de la particule enrobée.

15

Les particules ainsi obtenues présentent des propriétés électrochimiques particulièrement intéressantes et sont avantageusement utilisées notamment comme matériau isolant ou conducteur pour électrodes de générateur électrique.

20 **DÉFINITION GÉNÉRALE DE L'INVENTION**

Un premier objet de la présente invention est constitué par un procédé permettant la préparation d'un mélange homogène de particules comportant un noyau conducteur à base de graphite dont la surface est au moins partiellement enrobée, de préférence pour au moins 10 %, 25 plus préférentiellement encore pour au moins 80 %, par un enrobage à base un matériau différent dans sa composition ou dans sa forme physique de celui qui constitue le noyau.

De façon avantageuse, le mélange homogène de particules enrobées obtenu est caractérisé par une distribution granulométrique à un seul pic, obtenue de préférence lorsqu'on fait une mesure 30 de granulométrique à l'aide de l'appareil Microtrac X100 de la société MICROTRAC et/ou par un taux de conversion $\geq 90\%$.

Le procédé comporte au moins une étape de cobrayage des particules destinées à constituer le noyau des particules enrobées, appelées particules-noyau et dont la taille moyenne est X, par des particules d'au moins un agent fonctionnel interréactif ayant une taille moyenne Y inférieure à la taille X.

5

De façon avantageuse, les particules-noyau, ainsi que les particules-enrobage utilisées présentent une faible dispersion granulométrique qui est de préférence de [-50%, + 50%]. C'est-à-dire que les mélanges de particules X et de particules Y, correspondants ne contiennent pas de particules dont la taille est supérieure ni inférieure pour plus de 50 % à la tailles X, respectivement à la 10 taille Y.

Dans le cadre de la présente invention l'expression particule-noyau comportant au moins un graphite se rapporte aux particules constitutives du noyau des particules enrobées de l'invention et elles sont constituées d'au moins un graphite. La taille de ces particules varie avantageusement 15 de 1 à 50 micromètres, et elle est de préférence de l'ordre de 20 micromètres.

Le graphite présent dans le noyau des particules enrobées est indifféremment un graphite naturel ou synthétique ou un mélange d'au moins deux de ces derniers.

20 Dans le cadre de la présente invention l'expression agent fonctionnel interactif se rapporte à un matériau organique ou inorganique ou à un mélange de ces derniers. Ce matériau assure une fonction double qui se manifeste par une transformation chimique et par une transformation physique des éléments qu'il contient. Ainsi se produit la modification de la surface du noyau par enrobage par une couche d'un matériau sélectionné et la formation de liaisons chimiques au 25 niveau de la surface du noyau. Il y a donc une transformation de l'agent fonctionnel interréactif en une forme liée à la structure du noyau, mais aussi une transformation à l'intérieur de la structure par exemple dans le cas des siloxanes qui se transforment par chauffage et perte de l'oxygène, au cours du cobroyage, en silice.

30 Dans le cadre de la présente invention, l'expression taille moyenne de particules correspond à la valeur de la mi-hauteur à 50 % (d50) du pic de distribution.

On peut également utiliser comme agent fonctionnel interactif. Les graphites ayant une forme physique différente de celle du noyau mais appartenant à la même classe de cristallinité soit haute, c'est-à-dire pour un d_{002} inférieur ou égal à 340, soit faible c'est-à-dire avec d_{002} supérieur à 340. À titre d'exemple, lorsque les particules-noyau sont de forme sphérique ou prismatique ou 5 un mélange de ces deux, alors les particules-enrobage peuvent être par exemple de forme fibre, C60 ou C70.

Comme agent fonctionnel interréactif on peut également utiliser les céramiques. On utilise de préférence les céramiques de type TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 . Celles de type TiO_2 , et/ou ZrO_2 10 et plus particulièrement celles ayant une granulométrie comprise entre 10 et 500 nanomètres qui représentent une variante particulièrement intéressante.

On peut également utiliser les sels fluoresscents tels que LiF ou les fluorures d'alcalins-terreux tels que $(LiF)CaF_2$. 15

Les métaux et les alliages sont également utilisables. Parmi les alliages, ceux de type métallique et plus particulièrement encore les alliages métalliques contenant un des éléments du groupe constitué par Si , Sn , Ag et Al sont d'un intérêt particulier.

20 On peut également utiliser comme agent fonctionnel interréactif: les oxydes, de préférence les oxydes de type MgO , Li_2CO_3 et SiO_2 , et les oxydes de silicium qui se révèlent particulièrement intéressants.

25 L'agent fonctionnel interréactif peut être choisi dans le groupe constitué par les polymères à l'état solide à température ambiante.

On retient de préférence:

30 - les polymères à quatre branches ayant de préférence des terminaisons hybrides, plus préférentiellement encore ceux ayant des terminaisons hybrides acrylates (de préférence méthacrylate) et alkoxy (de préférence alkoxy avec de 1 à 8 atomes de carbone, plus préférentiellement encore méthoxy ou éthoxy), ou encore vinyl; une

branche au moins (et de préférence au moins deux branches) dudit polymère à quatre branches étant susceptible(s) de donner lieu à une réticulation;

- les polyoxydes de propylène et les polyoxydes d'éthylène d'un poids moléculaire moyen variant avantageusement de 150 à 20.000; et

5 - les polysiloxanes ([Si(R)-O]-) tels que ceux de type poly(dimethyl)siloxane, poly(ethoxysiloxane), poly(octamethyl)trisiloxane, ayant de préférence un poids moléculaire variant de 150 à 10.000, plus préférentiellement encore les polyoxysiloxanes de type Poly(dimethylsiloxane-co-methylphenylsiloxane) ayant de préférence un poids moléculaire d'environ 800; et

10 - les mélanges d'au moins deux de ces derniers. Les polymères à quatre branches sont définis plus en détail dans la demande PCT WO/0363287 incorporée par référence.

Des mélanges d'agents fonctionnels interactifs peuvent également être utilisés pour la mise en œuvre du procédé de l'invention. Ainsi à titre d'exemples, les deux mélanges suivant constitués par :

15 - 60 % de Poly(diméthylsiloxane) et par 40 % de TiO₂, et

 - 54 % de Poly(diméthylsiloxane), 36 % de TiO₂ et 10 % de Li₂CO₃.

La taille X des particules constitutives du noyau et celle Y des particules utilisées pour constituer l'enrobage du noyau vérifient la relation Y/X < 1. De préférence X est supérieur d'au moins 150 %, et de préférence d'au moins 200 % à Y. Cette caractéristique joue un rôle important en ce qui concerne l'uniformité des mélanges de particules enrobées obtenues.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, les particules de taille X et/ou celles de taille Y utilisées possèdent une forme physique de type cylindrique, prismatique et/ou de palette.

25 L'étape de cobroyage est réalisée de préférence sous atmosphère inerte de façon à diminuer les risques d'évaporation du carbone due à la formation de CO₂.

L'atmosphère inerte retenue est de préférence constitué par un ou plusieurs gaz inertes. De préférence on utilise une atmosphère constituée d'un gaz choisi dans le groupe constitué par l'argon et l'azote et les mélanges de ces gaz, plus préférentiellement encore en présence d'argon substantiellement pur.

L'étape de cobroyage du procédé de l'invention est réalisée avantageusement à une température comprise entre 20 et 1.000 °Celsius, et de préférence à une température comprise entre 25 et 800 °Celsius.

5

La durée de l'étape de cobroyage est avantageusement comprise entre 10 secondes et 4 heures. De préférence cette durée est comprise entre 60 secondes et 3 heures.

10 L'étape de cobroyage du procédé de l'invention peut être conduite à sec ou en présence d'eau ou d'un solvant organique. Ce solvant est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les cétones, les alcènes, les alcanes, les alcools et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

De préférence on utilisera de l'eau, de l'acétone, du toluène, de l'heptane, du méthanol ou un mélange d'au moins deux de ces derniers.

15

L'eau en raison de son caractère non polluant est le solvant préféré.

Le solvant résiduaire est éliminé de préférence par extraction ou par évaporation à la fin de l'étape de cobroyage. Cette élimination du solvant est réalisée de préférence jusqu'à 90 %.

20

Le solvant est avantageusement ajouté avant le démarrage du cobroyage. Par exemple, on prépare un mélange des particule-enrobage et du solvant, puis on y ajoute, une fois le mélange homogénéisé, les particules-noyau.

25 La quantité de solvant utilisée représente entre 1 et 10 % du poids des particules-enrobage soumises au co-broyage. De préférence, on utilise entre 2 et 5 % de solvant.

30 Selon une autre mode particulièrement avantageux de réalisation du procédé de l'invention, les tailles des particules sont choisies de telle manière que le rapport Y/X varie entre 0,17 et 0,6, de préférence ledit rapport varie entre 0,25 et 0,35.

Les techniques utilisées pour le cobroyage sont les méthodes habituellement utilisées dans la technique considérée. Ainsi lorsque le cobroyage est réalisé mécaniquement, on utilise, par exemple, le HEBM, le jet air-miling, la mécanofusion telle que celle de type Hosokawa, l'hybridization par exemple celle réalisée par mise en œuvre d'un système NHS-0 commercialisé 5 par la société NAR- Japon et/ou par mise en œuvre d'une combinaison de ces techniques.

Selon un mode avantageux, le cobroyage est réalisé par mécanofusion à une vitesse de rotation de l'installation comprise entre 2.000 et 3.000 tours/minute, préférentiellement ladite vitesse de rotation est comprise entre 2.300 et 2.700 tours/minutes. Selon ce mode, la durée du cobroyage 10 est avantageusement comprise entre 10 et 210 minutes, plus préférentiellement encore la durée est comprise entre 15 et 60 minutes.

Selon un autre mode avantageux de réalisation de l'invention, les particules du mélange obtenue 15 ont une forme ellipsoïdale.

Avantageusement, la densité de compaction du mélange de particules obtenu par le procédé de l'invention est au moins 2 fois supérieure à celle du mélange initial des particules de taille X et de celles de taille Y utilisées au démarrage dudit procédé. De préférence, la densité de compaction du produit final est $> 0,9\text{g/cc}$, plus préférentiellement encore la densité de 20 compaction est $\geq 1\text{g/cc}$.

Le procédé de l'invention est avantageusement mis en œuvre avec des particules de taille X qui possèdent une surface spécifique, mesurée à l'aide du microscope électronique à balayage, variant entre 1 et $50\text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement encore la surface spécifique est comprise entre 25 2 et $10\text{ m}^2/\text{g}$.

La surface spécifique (BET) des particules de taille Y varie entre 5 et $800\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence elle varie entre 10 et $500\text{ m}^2/\text{g}$.

30 Lorsque l'enrobage des particules noyau est réalisé en utilisant des particules de céramique de taille moyenne Y_c , on choisit préférentiellement ces particules de façon à ce que le rapport Y_c/X soit inférieur à 1, et de préférence à ce que le rapport soit compris entre 0,0008 et 0,007.

Des résultats particulièrement intéressants sont obtenus avec des céramiques électroniquement conductrices. De telles céramiques sont de préférence choisies dans le groupe constitué par les nitrides, notamment TiN et GaN.

5

Lorsque l'on utilise une céramique électroniquement non-conductrice, cette dernière est choisie de préférence dans le groupe constitué par Al_2O_3 et BaTiO_3 .

10 Lorsqu'on utilise une céramique électroniquement semi-conductrice, cette dernière est préférentiellement sélectionnée dans le groupe constitué par SiC et BaTiO_3 .

Selon une variante particulièrement intéressante de mise en œuvre du procédé de l'invention, on utilise comme agent fonctionnel interréactif des particules de céramique ayant une taille moyenne Y_c telle que $10\text{nm} < Y_c < 1\mu\text{m}$, de préférence telle que $50\text{nm} < Y_c < 150\text{nm}$.

15

Lorsque les particules de taille moyenne Y sont des particules d'un alliage (ci-après appelées particules de taille Y_a), elles sont avantageusement constituées au moins en partie de Al, Sn, Ag, Si ou d'un mélange d'au moins deux de ces derniers éléments et le rapport Y_a/X est tel que $0,005 > Y_a/X > 0,2$, de préférence ledit rapport vérifie la relation $0,007 > Y_a/X > 0,0008$.

20

Un second objet de la présente invention est constitué par les particules enrobées susceptibles d'être obtenues par l'un des procédés constitutifs du premier objet de la présente invention.

25 Ces particules comportent un noyau conducteur, constitué d'au moins un graphite, enrobé de façon continue ou discontinue par au moins une couche obtenue à partir d'un agent fonctionnel interréactif sélectionné dans le groupe constitué par les graphites d'une nature et/ou d'une forme différente de celle constituant le noyau mais de même cristallinité, les céramiques, les métaux et les alliages, notamment les alliages de type métallique ainsi que les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

30

Parmi ces particules, celles dont le noyau est constitué d'un graphite d'une pureté supérieure à 95 % sont particulièrement intéressantes en ce qui concerne leur propriétés électrochimiques. Pour

l'optimisation des propriétés électrochimiques il est en effet important, lorsque des impuretés sont présentes dans le noyau, qu'elles n'interfèrent pas avec les propriétés électroniques de ladite particule enrobée.

5 Ainsi, selon un autre mode particulier de réalisation des particules, on réalise un enrobage qui neutralise les interférences électroniques générées par les impuretés présentes dans le noyau de graphite. Un tel enrobage protecteur est constitué par un matériau différent de la ou des impureté(s) présente(s) dans le noyau de graphite et susceptibles de générer des réactions parasitaires. À titre d'exemple d'impuretés susceptibles d'être présentes dans le noyau de
10 graphite: on peut mentionner celles de type Al_2O_3 , SiO_2 , oxyde de fer ou soufre.

Les particules enrobées de l'invention présentent de préférence une taille comprise entre 7 et 100 micromètres, de préférence la taille du noyau est comprise entre 10 et 30 micromètres et l'enrobage du noyau est avantageusement en graphite et d'une épaisseur moyenne comprise entre 1
15 et 5 micromètres.

Une autre sous-famille particulièrement intéressantes de particules de l'invention est constituée par les particules dans lesquelles l'enrobage du noyau est constitué par une céramique d'une épaisseur moyenne comprise entre 50 et 150 nanomètres.

20

Une autre sous-famille particulièrement intéressante de particules selon l'invention est constituée par les particules, dans lesquels le noyau est recouvert de deux couches successives continues et/ou discontinues, chacune des couches ayant de préférence des épaisseurs respectives E_1 et E_2 comprises entre 50 nanomètres et 5 micromètres, par des étapes successives de cobroyage. Ces
25 particules à enrobage double sont préparées par mise en œuvre de deux cobroyages successifs. Les particules enrobées obtenues dans la première étape de cobroyage jouent maintenant le rôle de "matriel" et les particules-enrobage utilisées pour réaliser le deuxième enrobage sont d'une taille sensiblement inférieure à la taille des particules enrobées une première fois. Les autres conditions opératoires du second cobroyage restent sensiblement similaires.

30

Deux couches successives peuvent être constituées d'un matériau différent.

À titre d'exemple, une sous-famille de particules à multi-enrobage, selon l'invention est constituée par les particules dont le noyau est recouvert de trois couches, chacune des 3 couches ayant respectivement une épaisseur E_1 , E_2 , E_3 comprise de préférence entre 50 nanomètres et 5 micromètres et les épaisseurs des trois couches étant telles que leur somme est de préférence inférieure à 10 micromètres. Dans ces particules à trois couches chacune des 3 couches peut être constituée d'un matériau différent. À noter que la même approche est applicable pour la préparation de ces particules à 3 enrobages que dans le cas des particules à 2 enrobages, à la différence que l'on réalise une étape supplémentaire de cobroyage de la particule-noyau à double enrobage par des particules-enrobage d'une taille sensiblement inférieure à la taille des particules à double enrobage. Les autres conditions opératoires pour le troisième cobroyage restent sensiblement les mêmes.

Les particules à enrobage multiple ainsi préparées présentent des propriétés électrochimiques et mécaniques particulièrement intéressantes, notamment en ce qui concerne la capacité 15 électrochimique et la sécurité de fonctionnement des batteries qui les incorporent, et ce, grâce à l'absence d'exothermes importants.

Les particules constituées d'un cœur de graphite recouvert au niveau de sa surface externe pour au moins 80 % par ledit enrobage présentent d'excellentes propriétés électroniques.

20 Les mélanges de particules de la présente invention présentent d'excellentes propriétés électriques et notamment une conductivité électronique pouvant varier entre 10^{-22} et $10^3 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

25 Dans le cas de mélanges de particules dans lequel le noyau est constitué de graphite et l'enrobage est de type métallique, on mesure une conductivité électronique supérieure à $300 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

30 Dans le cas de mélange de particules dans lequel l'enrobage est constitué d'aluminium, la conductivité électronique mesurée est supérieure à $350 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et atteint même dans la majorité des cas des valeurs supérieures à environ $377 \times 103 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Un troisième objet de la présente invention est constitué par l'utilisation des particules enrobées selon le deuxième objet l'invention comme matériau isolant ou conducteur pour électrodes de générateurs électriques.

5 Selon un mode avantageux, on utilise des particules enrobées de CeO₂, Li₃PO₄, de graphite-Ag, Li₂CO₃ et/ou de MgO-graphite, Li₂Co₃-LiF dans les piles à combustible. Les particules jouant, dans cette application, le rôle de stockage d'énergie.

10 **Un quatrième objet** de la présente invention est constitué par l'utilisation des particules enrobées de l'invention, notamment de polymères-graphites dans des revêtements, de préférence dans les peintures. Les particules enrobées jouant dans cette application le rôle d'additifs renforçant notamment les propriétés mécaniques du film de peinture formé.

Définition de modes préférentiels de l'invention

15 Un co-broyage du graphite, en forme de fibres, par du graphite en forme de sphères est obtenu par mélange d'un graphite de taille de particule de 20µm avec un autre graphite ayant une taille de particules qui varie de 2 à 7µm. Ce cobrayage est obtenu par un mélange à sec ou par voie solvant en utilisant un ball mill à haute énergie "HEBM" de Spex, par mécanofusion de type 20 Hosokawa ou par «hybridization» de type Nara. La particule de graphite naturel ou artificiel, de forme prismatique à l'origine, passe par une nouvelle forme ellipsoïdale. Le mélange de Li₂Ti₂O₃ avec du graphite de taille de particule de 20µm. Ce mélange est obtenu par HEBM dans un milieu sec ou liquide ou par mécanofusion. La densité de compaction (tap density) du mélange et la particule finale se transforme en forme ellipsoïdale. Le mélange du cobroyé à trois éléments 25 est formé par du graphite naturel de 20µm avec une poudre métallique de type Sn et avec une céramique de type Li₂Ti₂O₃. Le mélange graphite-métal est cobroyé par HEBM (sec ou dans un solvant) ou par mécanofusion ou par hybridization, la particule se transforme en forme ellipsoïdale.

30 On constate ainsi une augmentation de la tap densité de l'électrode (généralement exprimée en grammes par cm³), la cinétique et l'intercalation du lithium dans le graphite.

EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'invention.

5

Méthode A : Cobroyage du graphite par le graphite

La particule cœur de graphite naturel à une taille moyenne de 20 μm et il est d'une forme prismatique. Ce graphite est mélangé avec du graphite de forme sphérique et présentant une taille de particule qui varie entre 2 et 7 μm . Les particules du graphite de petite taille servent à l'enrobage des particules du graphite de 20 μm . Le cobroyage est obtenu par HEBM ou par mécanofusion (de type Hosokawa).

Méthode B : Cobroyage du graphite par la céramique.

15

Le cobroyage est effectué par un mélange de graphite naturel de taille de 20 μm et de forme prismatique avec 10% de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de taille de particule inférieure à 1 μm (sub-micron). Le graphite naturel est enrobé par les particules de céramique, ce qui rend sa forme ellipsoïdale. Ce cobroyage est obtenu par HEBM ou par mécanofusion (de type Hosokawa).

20

Les propriétés électroniques de la céramique n'affectent pas la transformation de la particule prismatique vers la forme ellipsoïdale du cobroyé. Le potentiel d'intercalation du lithium dans la céramique, qui enveloppe le graphite, est superposé au potentiel de l'intercalation du lithium dans le graphite.

25

Méthode C : Cobroyage du graphite par un métal

Cette méthode utilise du graphite naturel de 20 μm de forme prismatique mélangé avec 20% d'une poudre nanométrique d'étain (Sn). Ce mélange est broyé par mécanofusion de type Hosokawa. Ainsi la forme prismatique du graphite est changée en une forme ellipsoïdale. L'insertion du lithium dans le métal Sn induit un alliage ($\text{Li}_{\text{x}}\text{S}_{\text{ny}}$) ayant un potentiel plus élevé par rapport à celui de l'intercalation du lithium dans le graphite. La formation de l'alliage

métallique donne lieu à un supplément de capacité massique (mAh/g) et volumique (mAh/l) à l'électrode. Ainsi la densité d'énergie massique (Wh/kg) et volumique (Wh/l) de la batterie est augmentée.

5 Exemple :

Un graphite naturel brésilien ayant une taille de particule de 350 μ m (souche) est réduit à 20 μ m par Jet-milling (graphite-A). Le graphite B a une taille de particule variant de 2 à 10 μ m, obtenu par jet milling du graphite souche. La densité de compaction des graphites A et B est environ 10 0,35g/cc.

Un mélange de 80% du graphite A et 20% du graphite B est introduit dans la mecanofusion de type Hosokawa modèle AMS-Lab pendant 30 minutes. Le produit obtenu à une densité de compaction de 0,75g/cc et une forme ellipsoïdale.

15

Il apparaît donc, dans le cas de l'intercalation dans un graphite naturel ou artificiel, que la cinétique du lithium est limitée par la forme prismatique des particules de ces matériaux (1). Dans ces matériaux, la fraction des plans basals f_b est dominante par rapport à la fraction edge f_e . Leur densité de compaction est faible (0,2-0,3g/cc) à cause de la forme de prismatique de leurs 20 particules. Ainsi, la cinétique et la diffusion du lithium dans le graphite ont été augmentées par transformation de la forme prismatique en une forme ellipsoïde. Cette forme ellipsoïdale réduit la fraction f_b qui apparaît représenter la barrière limitante à l'intercalation du lithium dans les graphites.

25 Cette forme ellipsoïdale avantageuse a ainsi été obtenue à titre illustratif par les trois méthodes ci-avant décrites, et qui plus est, avec un minimum de matériaux de départ.

Exemple A - enrobage à base de Li_2CO_3

30 Un mélange constitué par 500 grammes de particules d'un graphite de type est utilisé comme premier composant de départ.

Les particules du mélange qui ont une taille moyenne de 20 microns et une forme prismatique (NG20) sont traitées par à l'aide d'un dispositif de mécanofusion tel que ceux commercialisés par la société Hosokawa au Japon) pendant 15 minutes à une température de 25 degrés Celsius.

5 Sous l'effet du traitement, la surface des particules de graphite est modifiée et résulte en une forme sphérique, le mélange ainsi obtenu est qualifié de graphite SNG20.

45 grammes du mélange de SNG20 sont mélangés avec 5 grammes de Li_2CO_3 (μ) puis traité pendant 25 secondes à l'aide d'un hybridezer commercialisé par la société NARA au Japon.

10

Les particules de graphite ainsi obtenues comportent un enrobage comportant 10 % de carbonate de lithium (Li_2CO_3) et 90 % de graphite.

Les photos de ces particules sont les Figures 6A et 6B.

15

Exemple B (enrobage de Li_2CO_3 + LiF)

45 grammes du mélange SNG20 sont mélangés à 2.5 grammes de Li_2CO_3 et à 2.5 grammes de 20 LiF. Le mélange ainsi préparé est traité pendant 25 secondes à l'aide d'un hybridezer (NARA, Japon).

Les particules de graphite obtenues se caractérisent par un enrobage hybride composé de Li_2CO_3 et de LiF.

25

Exemple C (enrobage de Si) : HEBM+MECANO+Hybridezer

Une poudre macroscopique constituée de particules de 2 microns de Si est broyée dans un Spex HEBM (High energy Ball milling) pendant 2 heures et résulte en une poudre nano de Si.

30

Un mélange constitué de 45 grammes de particules sphériques de graphite SNG20 est mélangé avec 5 grammes de Si (μ) puis traité pendant 25 secondes par un hybridezer (NARA, Japon).

Les particules de graphite ainsi obtenues comportent un enrobage à base de particules nano-Si, d'une taille inférieure à 500 nanomètres.

5 Les particules obtenues sont visibles sur les photos des Figures 7A et 7B

Exemple D (enrobage de Si) : HEBM+MECANO

Une poudre macroscopique de 2 microns de Si est broyée dans un Spex HEBM (High energy 10 Ball milling) pendant 2 heures pour obtenir du Nano Si.

Un mélange de 45 grammes de particules de graphite SNG20 est mélangé avec 5 grammes de particules de Si nano, pendant 15 minutes, par mecanofusion de (Hosokawa, Japon).

15 Les particule de graphite ainsi obtenues comportent un enrobage à base de particules Si-nano, d'une taille inférieure à 500 nanomètres.

Exemple E (enrobage de Si) : HEBM+INOMISER+HYBRIDYSER

20 Une poudre macroscopique de particules de Silicium (Si) d'une taille moyenne de 2 microns est broyée dans un Spex HEBM (High energy Ball milling) pendant 2 heures et résulte en un mélange de particules de silicium.

25 45 grammes d'un mélange de particules de graphite SNG20 obtenu dans l'exemple A est mélangé avec 5 grammes de particules de silicium d'une taille moyenne de 500 manomètres, pendant 25 secondes, à l'aide d'un hybridezer (NARA, Japon).

Exemple F (Synthèse en fonction d'huile de silicone)

30 Un mélange de particules de graphite SNG20 obtenu dans l'exemple A et d'huile de silicone dans la proportion massique de (10:90) est réalisé par HEBM.

Le mélange est chauffé pendant 4 heures sous atmosphère contrôlée (Argon).

Les photos des particules enrobées ainsi obtenues sont identifiées Figures 8A et 8B.

5 **Exemple G (Synthèse de particules enrobées en fonction d'un alliage de polymère Siloxane et ERM)**

Un mélange constitué par des particules de graphite de type SNG20 et d'un polymère hybride à 4 branches (PEO-PPO) Siloxane-ERM (1:1), de la compagnie DKS, dans la proportion massique 10 (80:20) est préparé par HEBM.

Le mélange est chauffé pendant 4 heures sous atmosphère contrôlée (Argon), à une température de 500 degrés Celsius.

15 Les particules de graphite ainsi préparées sont partiellement couvertes, pour 10 à 30 % de leur surface par du silicium et de carbone amorphe. Elles sont visibles sur les photos portant le titre Figures 9A et 9B.

Le carbone amorphe est le résultat de la pyrolyse du polymère de type ERM. Ce carbone assure 20 un double rôle, le premier rôle est de créer des ponts de conduction électronique entre le graphite et l'alliage de silicium, une fois que l'insertion du lithium dans le silicium est réalisée.

Le deuxième rôle du carbone est, grâce à la porosité du carbone ainsi formé à la surface des particules, d'absorber l'expansion volumique de l'alliage.

25 Par ailleurs, l'amélioration de l'homogénéité des mélanges de particules obtenus par le procédé de l'invention a été mis en évidence de la façon suivante.

On a procédé à un mélange classique de deux types de particules à savoir des particules de type 30 Si ou Li_2Co_3 de répartition granulométrique 500 nm (d50) D10, 300 nm et D90, 1 micron avec des particules de graphite de répartition granulométrique 20 microns (d50) D10, 10 microns et D90 28 microns.

Le mélange ainsi obtenu de façon traditionnelle, par simple mélange, révèle lors d'une analyse granulométrique réalisée avec l'appareil MicroTrac X100 de la société Horiba, deux pics relatifs à des concentrations à 0.5 micron et à 20 microns.

5

Par contre, lorsqu'on réalise un cobroyage intime par Mécanofusion ou par Hybrideser selon le procédé de l'invention, l'analyse granulométrique révèle un seul pic à 20 microns.

10 Ces résultats mettent en évidence le fait que les particules de graphite sont complètement enrobées par des particules de Type Si ou Li_2Co_3 . Par ailleurs, ces résultats expérimentaux révèlent une excellente force de contact entre les petites particules et le noyau de graphite.

15 Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un mélange homogène de particules enrobées comportant un noyau conducteur à base de graphite et au moins un enrobage partiel ou complet de la surface dudit noyau, l'enrobage étant à base d'un agent fonctionnel interréactif constitué d'un matériau différent dans sa composition et/ou dans sa forme physique du matériau constitutif du noyau des particules enrobées, ledit procédé comportant au moins une étape de cobroyage des particules de graphite du noyau avec les particules de l'agent fonctionnel interréactif, les particules de graphite ayant une taille moyenne Y et celles de l'agent fonctionnel interréactif ayant une taille moyenne X telle que le rapport Y/X soit inférieur à 1.
5
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent fonctionnel interréactif est choisi dans le groupe constitué par:
 - 15 - les graphites d'une forme différente de celle du ou des graphites constitutifs du noyau mais appartenant à la même classe de cristallinité;
 - les céramiques (de préférence les céramiques de type TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 , plus préférentiellement encore celles de type TiO_2 , et/ou ZrO_2);
 - les sels fluorés tels que LiF ou les fluorures d'alcalino-terreux tels que (LiF)
20 CaF_2 ;
 - les métaux et les alliages (de préférence les alliages de type métallique, plus préférentiellement encore les alliages métalliques contenant un des éléments du groupe constitué par Si , Sn , Ag et Al);
 - les oxydes, de préférence les oxydes de type MgO , Li_2CO_3 et SiO_2 ;
 - les polymères à l'état solide à température ambiante tels que:
 - 25 - les polymères à quatre branches ayant de préférence des terminaisons hybrides, plus préférentiellement encore ceux ayant des terminaisons hybrides acrylates (de préférence méthacrylate) et alkoxy (de préférence alkoxy avec de 1 à 8 atomes de carbone, plus préférentiellement encore méthoxy ou éthoxy), ou encore vinyl; une branche au moins (et de

préférence au moins deux branches) dudit polymère à quatre branches étant susceptible(s) de donner lieu à une réticulation,

- les polyoxydes de propylène et les polyoxydes d'éthylène d'un poids moléculaire moyen variant avantageusement de 150 à 20.000,
- 5 - les polysiloxanes ($[\text{Si}(\text{R})-\text{O}]$ -) tels que ceux de type poly(dimethyl)siloxane, poly(ethoxysiloxane), poly(octamethyl)trisiloxane, ayant de préférence un poids moléculaire variant de 150 à 10.000, plus préférentiellement encore les polyoxysiloxanes de type Poly(dimethylsiloxane-co-methylphenylsiloxane) ayant de préférence un poids moléculaire d'environ 10 800; et
- les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

10

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la taille des particules soumises à cobroyage est choisie de façon que X soit supérieur pour au moins 150 %, et de préférence pour au moins 200 % à Y.

15

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel au moins 10 %, de préférence au moins 80 %, de la surface des noyaux est recouverte d'un enrobage.

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le mélange homogène de particules enrobées obtenu est caractérisé par une distribution granulométrique à un seul pic, de préférence lorsqu'on fait une mesure de granulométrique à l'aide de l'appareil Microtrac X100 de la société MICROTRAC et/ou par un taux de conversion $\geq 90\%$.

25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape de cobroyage est réalisée sous atmosphère inerte, de préférence constitué d'un gaz choisi dans le groupe constitué par l'argon et l'azote et les mélanges de ces gaz, plus préférentiellement encore en présence d'argon.

30

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape de cobroyage est réalisée à une température comprise entre 20 et 1.000 °Celsius, de préférence à une température comprise entre 25 et 800 °Celsius.
- 5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape de cobroyage est réalisée pendant une durée comprise entre 10 secondes et 4 heures, de préférence pendant une durée comprise entre 60 secondes et 3 heures.
- 10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape de cobroyage est réalisée en présence d'un solvant choisi de préférence dans le groupe constitué par l'eau, les solvants organiques, les solvants inorganiques, et les mélanges d'au moins deux de ces derniers, de préférence le solvant est choisi dans le groupe constitué par l'eau, les cétones, les alcènes, les alcanes et les alcools, plus préférentiellement encore le solvant est le choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'acétone, le toluène, l'heptane, le méthanol et les mélanges de ces derniers avec de l'eau.
- 15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le solvant utilisé est l'eau.
- 20 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel la quantité de solvant utilisé représente de 1 à 10 % et de préférence de 2 à 5 % du poids total des particules-enrobage présentes dans le mélange des particules soumis au co-broyage.
- 25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel les particules de taille X et/ou celles de taille Y ont une forme cylindrique, prismatique et/ou de palette.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le rapport Y/X varie entre 0,17 et 0,6, de préférence ledit rapport varie entre 0,25 et 0,35.
- 30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le cobroyage est réalisé mécaniquement, de préférence par HEBM, par jet air-miling, par mécanofusion de type Hosokawa, par hybridization (de préférence par mise en œuvre d'un système NHS-0

commercialisé par la société NAR- Japon) et/ou par mise en œuvre d'une combinaison de ces techniques.

15. Procédé selon la revendication 14, réalisé par mécanofusion à une vitesse de rotation de l'installation comprise entre 2.000 et 3.000 tours/minute, préférentiellement ladite vitesse de rotation est comprise entre 2.300 et 2.700 tours/minutes.
16. Procédé selon la revendication 15, mis en œuvre pour une durée comprise entre 10 et 210 minutes, plus préférentiellement encore pour une durée qui est comprise entre 15 et 60 minutes.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 16, dans lequel les particules du mélange obtenue ont une forme ellipsoïdale.
- 15 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel la densité de compaction du mélange de particules obtenu est au moins 2 fois supérieure à celle des particules de taille X utilisées au démarrage dudit procédé.
19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel la densité de compaction du produit final est > 0,9g/cc, de préférence la densité de compaction est ≥ 1 g/cc.
- 20 25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel la surface spécifique (BET) des particules de taille X varie entre 1 et 50 m^2/g , de préférence la surface spécifique est comprise entre 2 et 10 m^2/g .
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel, la surface spécifique (BET) du graphite Y varie entre 5 et 800 m^2/g , de préférence ladite surface spécifique varie entre 10 et 500 m^2/g .
- 30 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel les particules de taille moyenne Y sont des particules de céramique ci-après désignées particules de taille Yc.

23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel le rapport Y_c/X est inférieur à 1, de préférence ledit rapport est compris entre 0,0008 et 0,007.

5 24. Procédé selon la revendications 22 ou 23, dans lequel la céramique est électroniquement conductrice, de préférence choisie dans le groupe constitué par les nitrures, notamment TiN et GaN.

10 25. Procédé selon la revendications 21 ou 22, dans lequel la céramique est électroniquement non-conductrice et est, de préférence, choisie dans le groupe constitué par Al_2O_3 et $BaTiO_3$.

26. Procédé selon la revendications 21 ou 22, dans lequel la céramique est électroniquement semi-conductrice et est, de préférence, choisie dans le groupe constitué par SiC et $BaTiO_3$.

15 27. Procédé selon la revendications 21 ou 22, dans lequel les particules de la céramique ont une taille moyenne Y_c telle que $10nm < Y_c < 1\mu m$, de préférence tel que $50nm < Y_c < 150nm$.

20 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel les particules de taille moyenne Y sont des particules d'un alliage (ci-après appelées particules de taille Y_a) constituées au moins en partie de Al, Sn, Ag, Si ou d'un mélange d'au moins deux de ces derniers.

25 29. Procédé selon la revendication 28, dans lequel le rapport Y_a/X est tel que $0,005 > Y_a/X > 0,2$, de préférence ledit rapport vérifie la relation $0,007 > Y_a/X > 0,0008$.

30 30. Procédé de préparation d'un mélange homogène de particules enrobées selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, lesdites particules enrobées comportant un noyau conducteur à base de graphite et au moins deux enrobages partiels ou complets dudit noyau, les particules enrobées obtenues dans la première étape de co-broyage étant soumises à un deuxième co-broyage en présence d'un agent fonctionnel interréactif identique ou différent du premier agent fonctionnel interréactif utilisé dans la première

étape de co-broyage, la taille moyenne des particules du deuxième agent fonctionnel interréactif étant inférieure à celle des particules enrobées obtenues dans la première étape de co-broyage.

5 31. Procédé selon la revendication 30, dans lequel les particules enrobées préparées comportent un noyau conducteur à base de graphite et au moins trois enrobages partiels ou complets dudit noyau, les particules enrobées obtenues dans la deuxième étape de co-broyage étant soumises à un troisième co-broyage en présence d'un agent fonctionnel interréactif identique ou différent des agents fonctionnels interréactifs utilisés dans les deux premières 10 étapes de co-broyage, la taille moyenne des particules du troisième agent fonctionnel interréactif étant inférieure à celle des particules enrobées obtenues dans la deuxième étape de co-broyage.

15 32. Particule enrobée susceptible d'être obtenue par l'un des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 31.

20 33. Particule comportant un noyau au moins partiellement constitué de graphite, ladite particule étant enrobée de façon continue ou discontinue par au moins une couche d'un matériau obtenu à partir d'un agent fonctionnel interréactif sélectionné dans le groupe constitué par les graphites, les céramiques, les métaux et les alliages (notamment les alliages de type métallique) ainsi que les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

25 34. Particule selon la revendication 32 ou 33, constituée d'un noyau de graphite d'une pureté supérieure à 95 %.

35. Particule selon la revendication 34, dans laquelle les impuretés présentes dans le noyau n'interfèrent pas avec les propriétés électroniques de ladite particule.

30 36. Particule selon la revendication 35, dans laquelle l'enrobage du noyau neutralise les interférences électroniques générées par les impuretés présentes dans le noyau de graphite.

37. Particule selon l'une quelconque des revendication 32 à 36, dans laquelle le noyau a une taille comprise entre 7 et 100 micromètres, de préférence la taille du noyau est comprise entre 10 et 30 micromètres.

5 38. Particule selon l'une quelconque des revendications 32 à 37, dans laquelle l'enrobage du noyau est en graphite et d'une épaisseur moyenne comprise entre 1 et 5 micromètres.

10 39. Particule selon l'une quelconque des revendications 32 à 38, dans laquelle l'enrobage du noyau est constitué par une céramique d'une épaisseur moyenne comprise entre 50 et 150 nanomètres.

15 40. Particule selon l'une quelconque des revendications 32 à 33, dans laquelle le noyau est recouvert de deux couches successives continues et/ou discontinues, chacune des couches ayant de préférence des épaisseurs respectives E_1 et E_2 comprises entre 50 nanomètres et 5 micromètres.

41. Particule selon la revendication 40, dans laquelle chacune des 2 couches est constituée d'un matériau différent.

20 42. Particule selon l'une quelconque des revendication 32 à 41, dans laquelle le noyau est recouvert de trois couches, chacune des 3 couches ayant respectivement une épaisseur E_1 , E_2 , E_3 comprise de préférence entre 50 nanomètres et 5 micromètres et les épaisseurs des trois couches étant telles que leur somme est de préférence inférieure à 10 micromètres.

25 43. Particule selon la revendication 42, dans laquelle chacune des 3 couches est constituée d'un matériau différent.

44. Particule selon la revendication 32 ou 33, constitué d'un cœur de graphite recouvert au niveau de sa surface externe pour au moins 80 % par ledit enrobage.

45. Mélange de particules telle qu'obtenues par mise en œuvre d'un des procédé défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 31 ou telle que définie dans l'une des revendications 30 à 40 et ayant au moins une des propriétés suivante:

- une conductivité électronique variant entre 10^{-22} et $10^3 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; et
- une distribution granulométrique restreinte de préférence comprise entre [-50%,+50%].

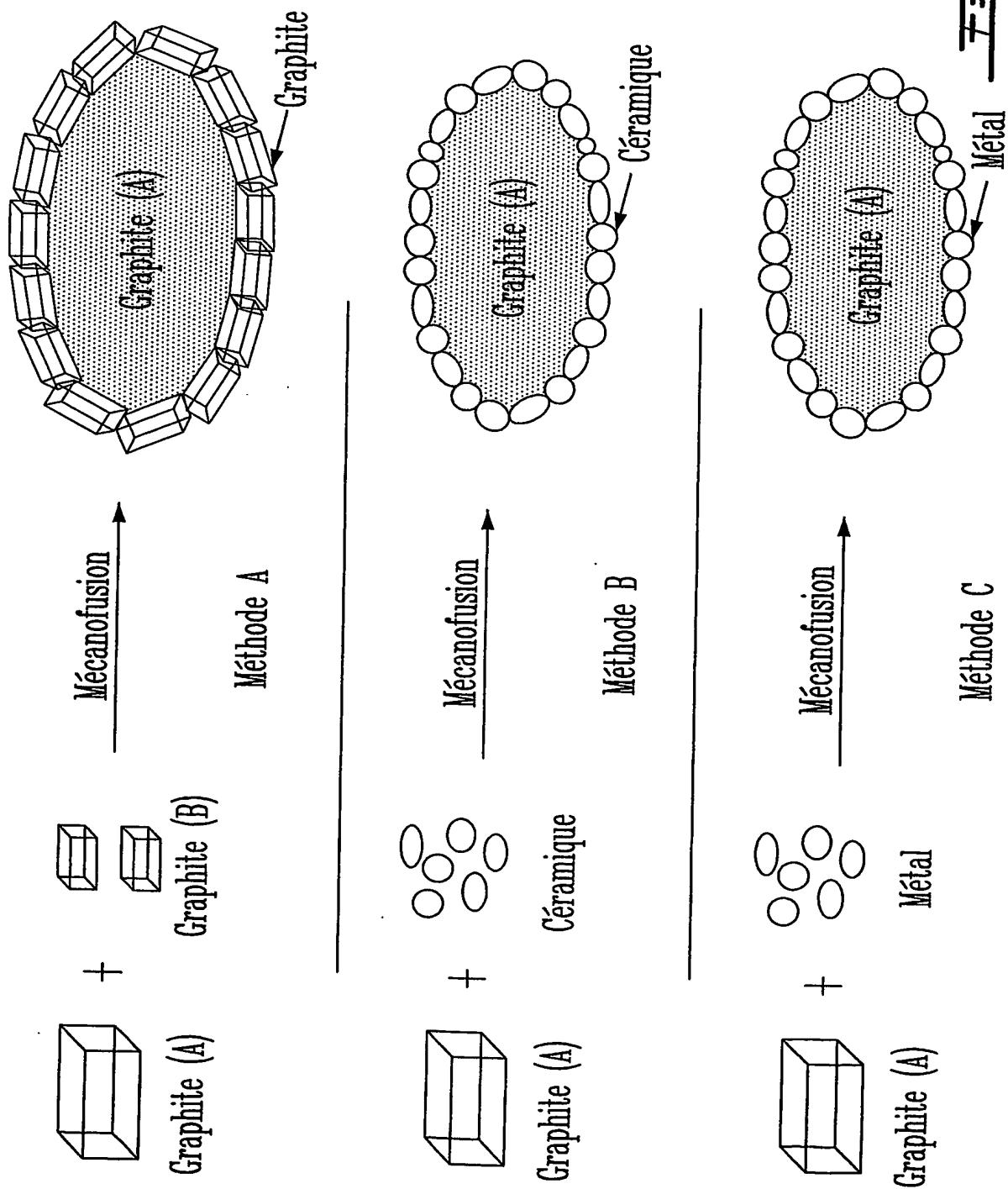
5 46. Mélange de particules selon la revendication 45, dans lequel le noyau est constitué de graphite, l'enrobage est de type métallique et la conductivité électronique est supérieur à $300 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

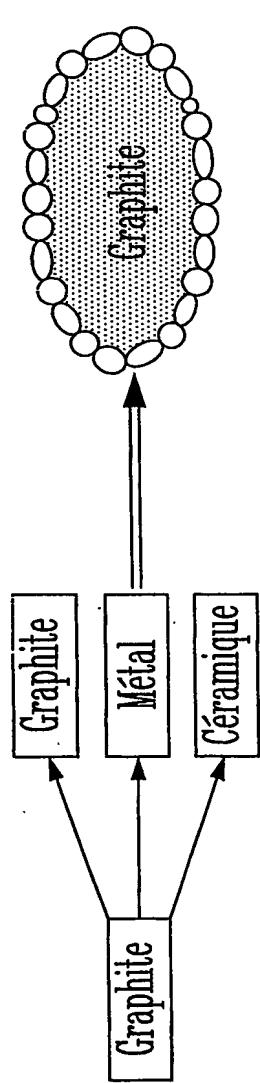
10 47. Mélange de particules selon la revendication 46, dans lequel l'enrobage est constitué d'aluminium et la conductivité électronique est supérieure à $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, de préférence supérieure à environ $377 \times 103 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

15 48. Utilisation des particules selon la revendication 47 comme matériau isolant ou conducteur pour électrode de générateur électrique.

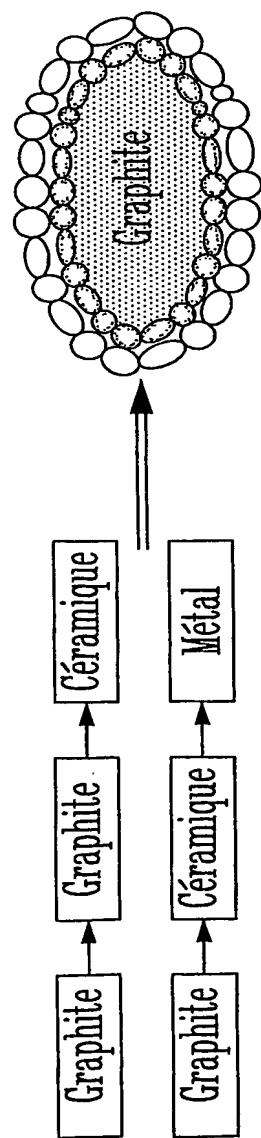
49. Utilisation de particules selon la revendication 45, enrobées de CeO_2 , Li_3PO_4 , de graphite-Ag et/ou de MgO-graphite dans les piles à combustible.

20 50. Utilisation de particules selon la revendication 48, enrobées de polymères-graphites dans des revêtements, de préférence dans les peintures.



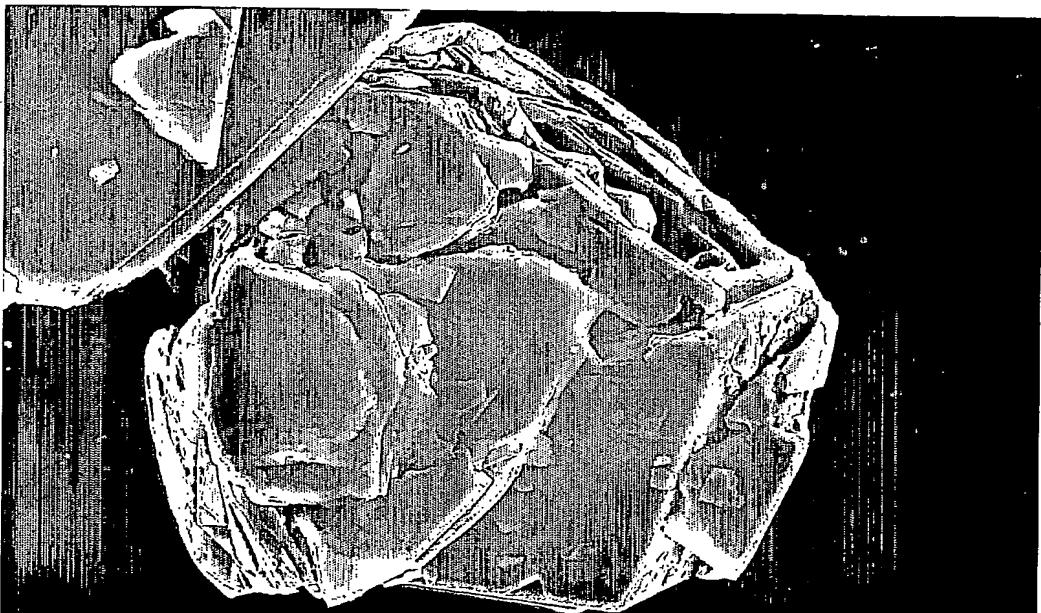


T3-T2 - 2



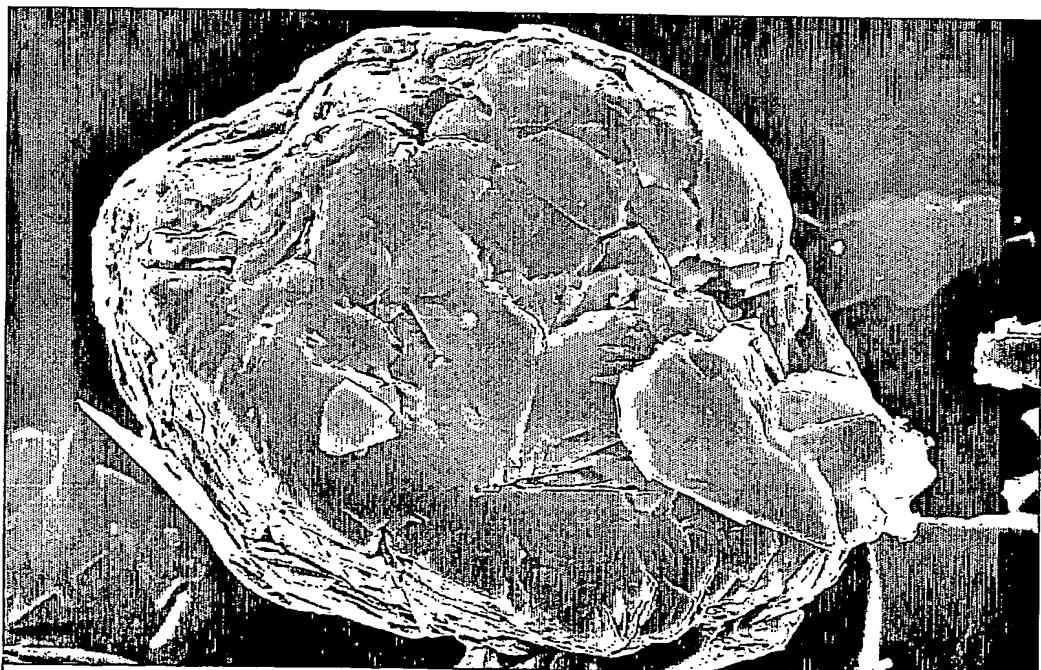
T3-T3 - 3

3/7



S4700 5.0kV 5.1mm x6.00k SE(U) 9/17/02

5.00um

~~FIG-4~~

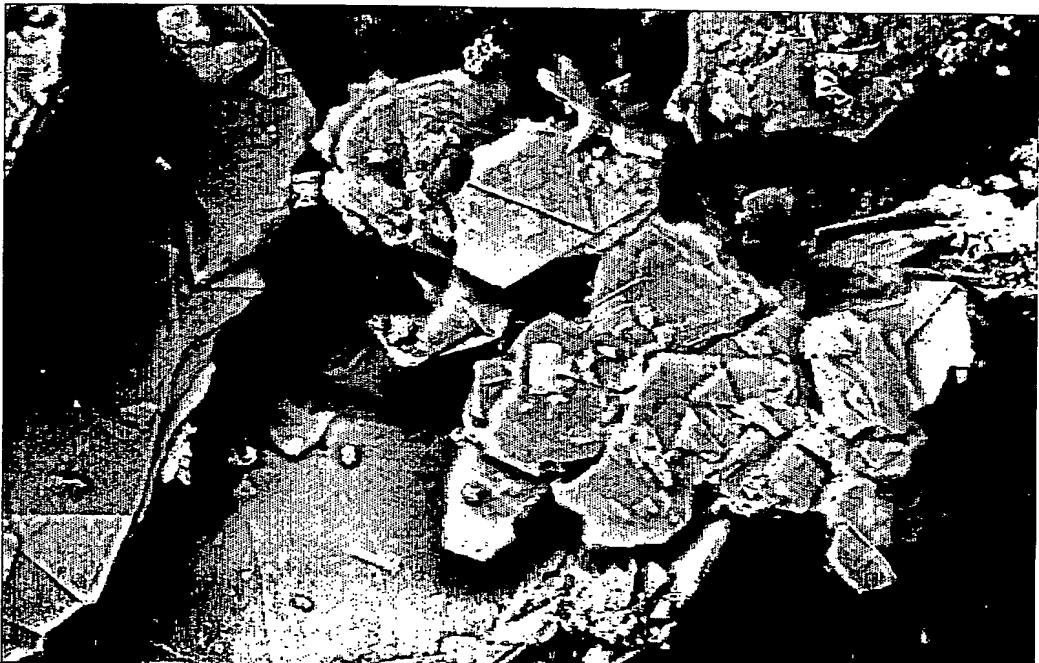
S4700 5.0kV 5.4mm x4.50k SE(U) 9/17/02

10.0um

~~FIG-5~~

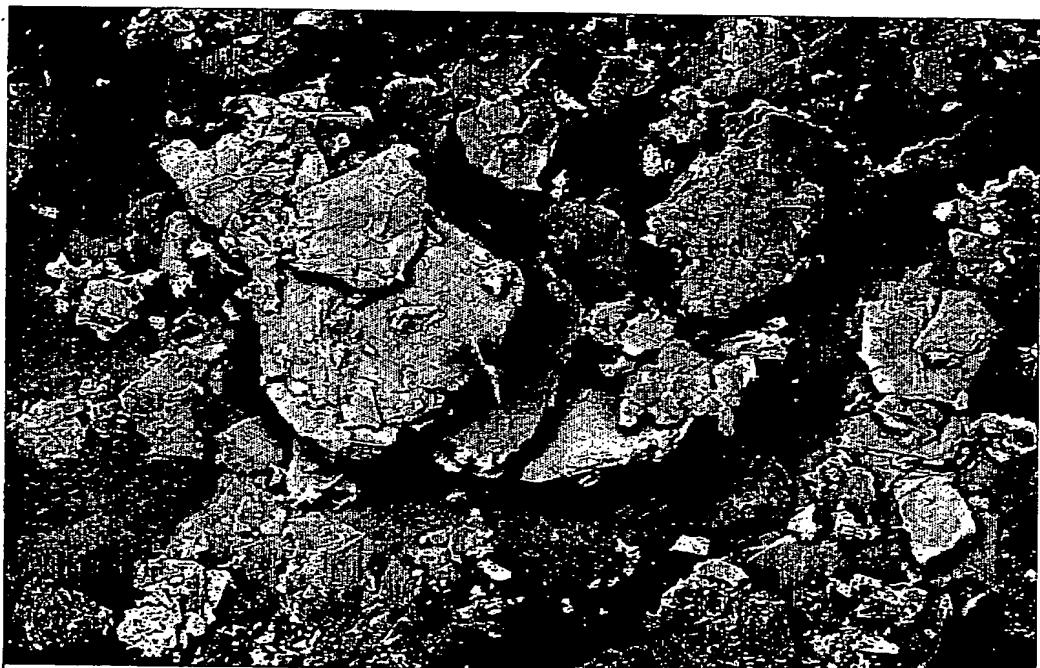
Best Available Copy

4 / 7



S-4700HQ 5.0kV 11.5mm x3.50k YAGBSE

10.0um

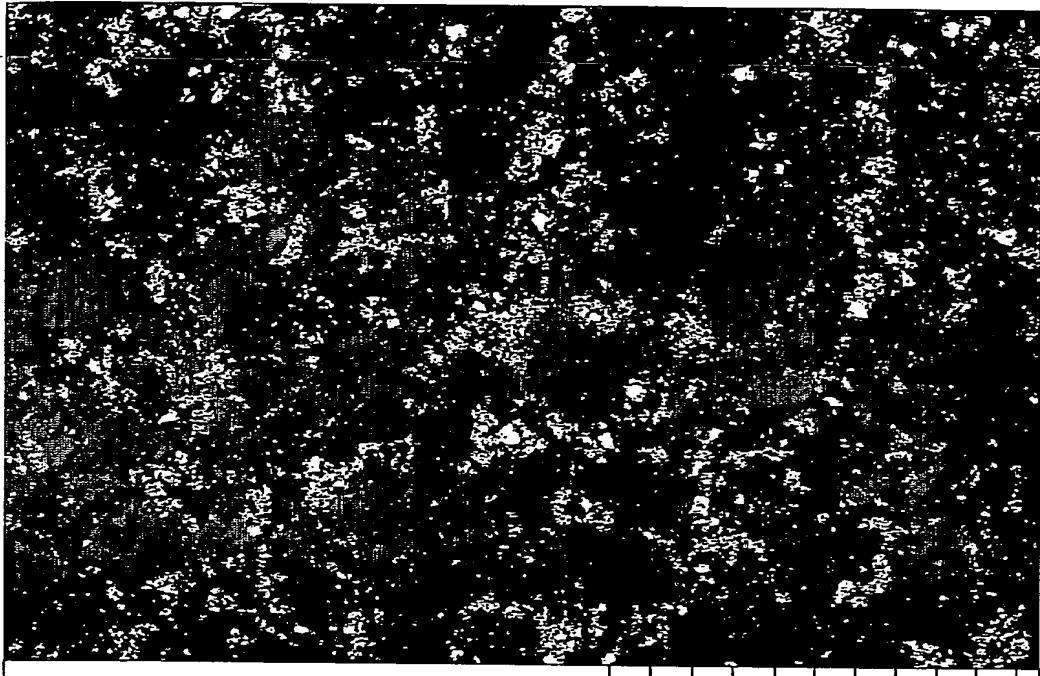
~~FIG - 6A~~

S-4700HQ 5.0kV 11.5mm x900 YAGBSE

50.0um

~~FIG - 6B~~

5 / 7



S-4700HQ 5.0kV 11.8mm x500 YAGBSE

100µm

FIG-7A

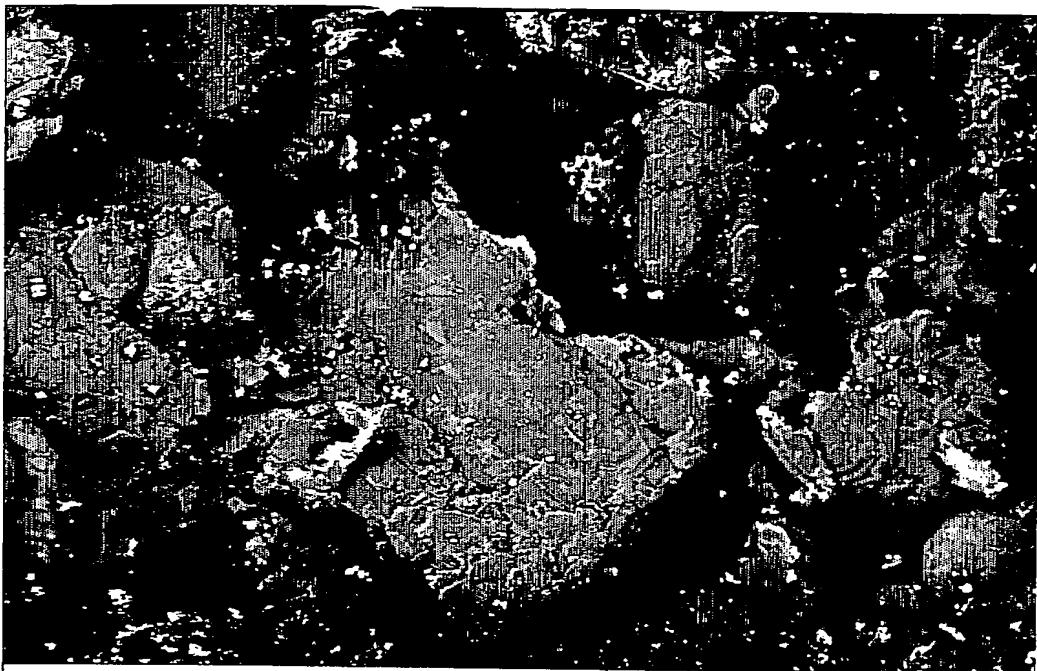
S-4700HQ 5.0kV 8.8mm x15.0k YAGBSE

3.00µm

FIG-7B

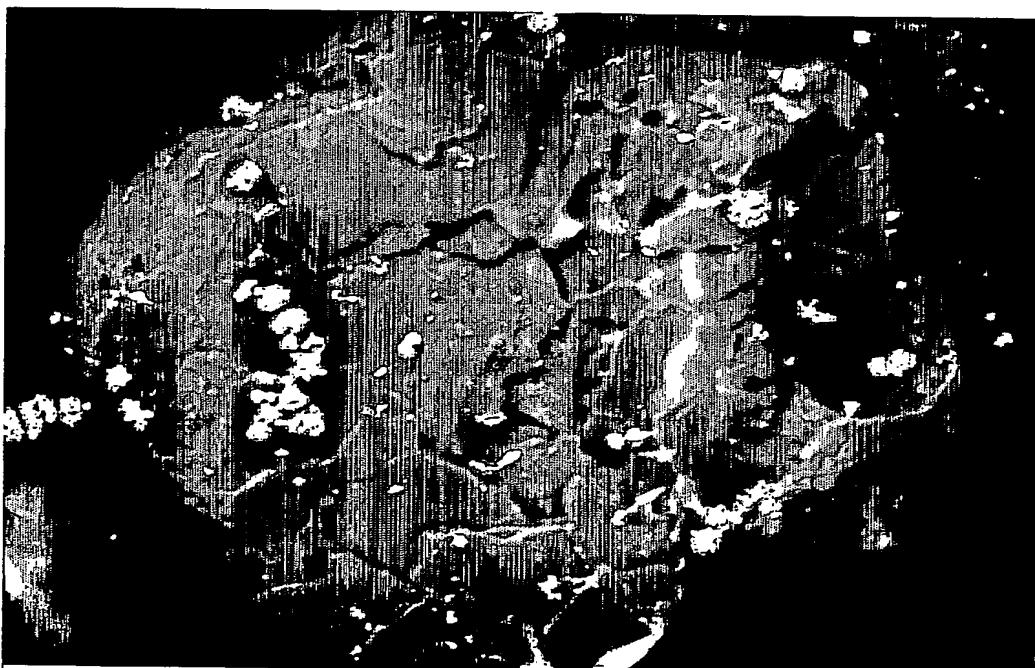
Best Available Copy

6 / 7



S-4700HQ 5.0kV 11.1mm x1.00k YAGBSE

50.0um

FIG - 8A

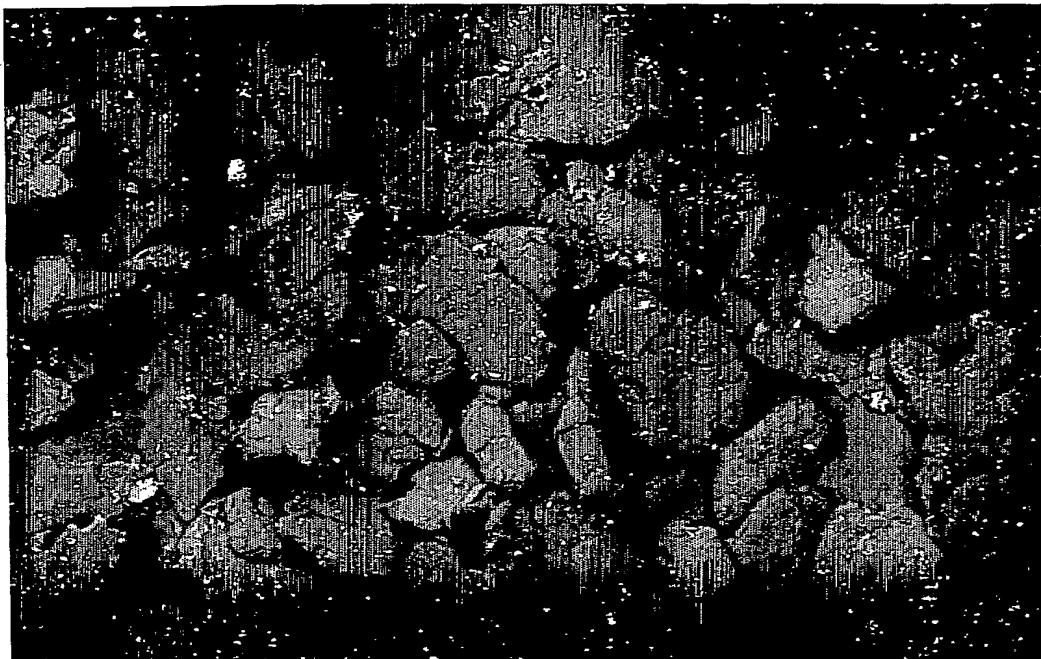
S-4700HQ 5.0kV 12.0mm x3.50k YAGBSE

10.0um

FIG - 8B

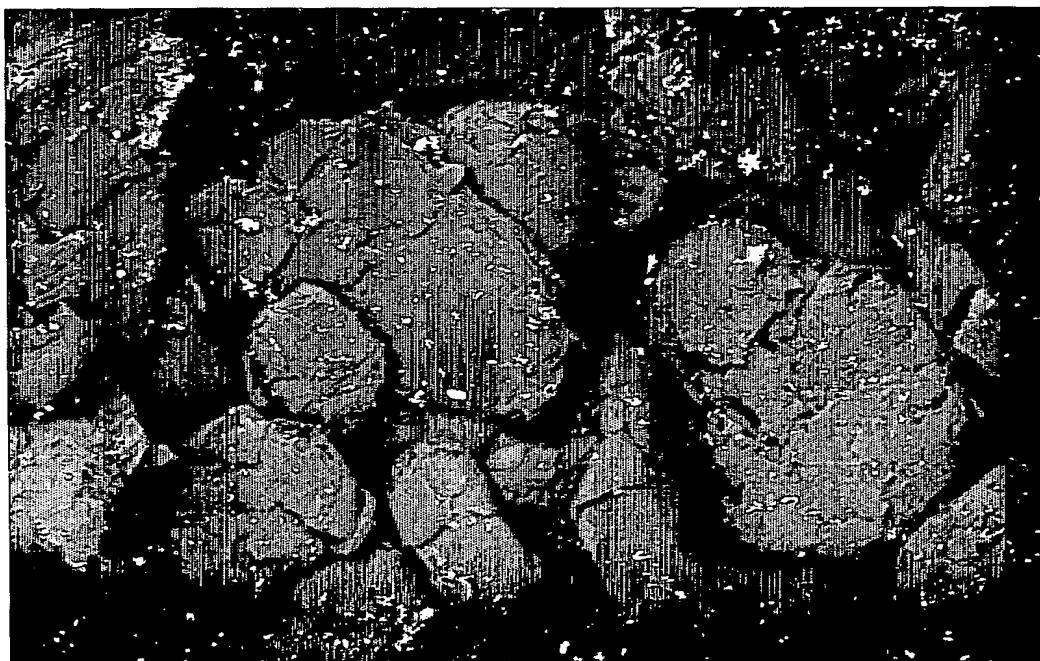
Best Available Copy

7/7



S-4700HQ 5.0kV 12.1mm x500 YAGBSE

100um

~~FIG-9A~~

S-4700HQ 5.0kV 12.1mm x1.00k YAGBSE

50.0um

~~FIG-9B~~

Best Available Copy

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

10/532793

(43) Date de la publication internationale
6 mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/038834 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 4/36, 4/58, B01J 2/00, C08K 9/00, C09D 5/00, H01M 4/36, 4/96, 4/62, 4/58, 4/90

(74) Mandataire : OGILVY RENAULT; Attn: Michel Bélanger, Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montréal, Québec H3A 2Y3 (CA).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/CA2003/001619

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
23 octobre 2003 (23.10.2003)

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt :
français

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(26) Langue de publication :
français(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale : 28 avril 2005(30) Données relatives à la priorité :
2,409,524 23 octobre 2002 (23.10.2002) CA

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : HYDRO-QUÉBEC [CA/CA]; 75, Boulevard René-Lévesque ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ZAGHIB, Karim [CA/CA]; 3672 Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7 (CA). CHAREST, Patrick [CA/CA]; 1662, rue Calixa-Lavallée, Sainte-Julie, Québec J3E 1P2 (CA). GUERFI, Abdelbast [CA/CA]; 8655, boulevard Rivard, Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). PERRIER, Michel [CA/CA]; 6323, 28e Avenue, Montréal, Québec H1T 3H8 (CA). KINOSHITA, Kimio [US/US]; 20 644 Nancy Court, Cupertino, CA 95014 (US).

(54) Titre: PARTICLE COMPRISING A GRAPHITE CORE COATED WITH AT LEAST A CONTINUOUS OR DISCONTINUOUS COATING, METHOD FOR OBTAINING SAME AND USES THEREOF

A3

(54) Titre : PARTICULE COMPORTANT UN NOYAU À BASE DE GRAPHITE RECOUVERT D'AU MOINS UNE COUCHE CONTINUE OU DISCONTINUE, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS

WO 2004/038834 A3

(57) Abstract: The invention concerns a method for combined grinding of a homogeneous mixture of particles comprising a conductive core consisting of at least one graphite and continuously or discontinuously coated with at least a material other than the one constituting the core, the core particles being of greater size than those of the particles used for producing the coating of the cores by combined grinding. The resulting particulate mixtures exhibit electrochemical and mechanical properties making them suitable to be advantageously used in electrochemical batteries and in paints.

(57) Abrégé : Procédé de préparation par cobroyage d'un mélange homogène de particules comportant un noyau conducteur constitué d'au moins un graphite et enrobé de façon continue ou discontinue par au moins un matériau différent de celui qui constitue le noyau, les particules des noyaux étant supérieures en taille à celles des particules utilisées pour réaliser l'enrobage des noyaux par cobroyage. Les mélanges de particules obtenus présentent des propriétés électrochimiques et mécaniques qui leur permettent d'être avantageusement utilisés dans les batteries électrochimiques et dans les peintures.

10/532793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		IPC 7		IPC 7		IPC 7		IPC 7	
		H01M4/36	H01M4/58	B01J2/00	C08K9/00	C09D5/00			
		H01M4/36	H01M4/96	H01M4/62	H01M4/58	H01M4/90			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M C01B C09C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) -& JP 2003 272630 A (DENSO CORP), 26 September 2003 (2003-09-26)</p> <p>abstract</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-9, 11-16, 18,20, 21,32, 33, 35-38, 44,45

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2005

Date of mailing of the international search report

14/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHU Q ET AL: "Oxidation resistant SiC coating for graphite materials" CARBON, XX, XX, vol. 37, no. 9, 1999, pages 1475-1484, XP004172354 ISSN: 0008-6223 the whole document	1,2,4,5, 7-9, 11-13, 20,22, 26,27, 30,32, 33, 35-41, 44,45
X	EP 1 081 777 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 7 March 2001 (2001-03-07) page 4, paragraph 27 - page 5, paragraph 31 page 5, paragraph 34 page 6, paragraph 41 page 7, paragraph 47 page 10, paragraph 70 table 3	1,2,4,5, 12,28, 32-38, 44-46
A	GAJIWALA H M ET AL: "Hybridized resin matrix approach applied for development of carbon/carbon composites--I" CARBON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, vol. 36, no. 7-8, 1998, pages 903-912, XP004124155 ISSN: 0008-6223 the whole document	1-50
A	US 2001/041293 A1 (BARSUKOV IGOR V ET AL) 15 November 2001 (2001-11-15) page 1, paragraph 8 page 2, paragraph 16 example 1	1-50
A	DR J STEIN AND AL: "Mechanofusion for high performance particles" CFI BER. DKG, PROCESS ENGINEERING, vol. 79, no. 4, January 2002 (2002-01), pages E11-E15, XP002315531 the whole document	1-50
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198207 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1982-13450E XP002315532 & SU 826 469 B (STUKACH A M) 30 April 1981 (1981-04-30) abstract	33-36, 44,45
A		37,38, 40,41

-/-

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197635 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1976-65620X XP002315533 -& JP 51 080317 A (TOKAI CARBON KK) 13 July 1976 (1976-07-13) abstract -----	33-36, 44, 45
A		37, 39
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 023 (C-038), 26 February 1979 (1979-02-26) & JP 53 149194 A (SHARP CORP), 26 December 1978 (1978-12-26) abstract -----	33-36, 39, 44, 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. _____

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see supplemental sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box I.2

Claims 1 and 50 relate to a very wide variety of compositions (graphites coated with an interactive functional agent), and yet only a very limited number of the claimed compositions are supported in accordance with PCT Article 6 and/or disclosed in accordance with PCT Article 5. In the present case the claims are so lacking in support and the disclosure in the application is so limited that it is not possible to carry out a meaningful search covering the full scope of the claims. The search was therefore directed to the parts of the claims which seem to be properly supported and disclosed, that is the parts relating to graphites coated with:

- graphite in a form different from that of the graphite of which the core is composed;
- ceramics selected from among TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Si_3N_4 , TiN , GaN and $BaTiO_3$;
- fluorinated salts selected from among LiF and CaF_2 ;
- metals or metal alloys containing Si , Sn , Ag or Al ;
- oxides selected from among MgO , Li_2CO_3 and SiO_2 ;
- polymers selected from among four-branched polymers, polyoxides of propylene and polyoxides of ethylene with a mean molecular weight varying between 150 and 20000, and polysiloxanes selected from among poly(dimethyl)siloxane, poly(ethoxysiloxane) and poly(octamethyl)trisiloxane with a molecular weight varying between 150 and 10000 and poly(dimethylsiloxane-co-methylphenylsiloxane with a molecular weight of approximately 800.

(See the description, pages 10 and 13, and the examples on pages 14 to 18.)

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that it is not normally the policy of the EPO in its capacity as International Preliminary Examining Authority to carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This applies whether or not the claims were amended after receipt of the search report or in the course of the procedure under PCT Chapter II. The applicant is reminded that if the application proceeds to the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) on the condition that the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

Information on patent family members

International Application No

PCT/CA 03/01619

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2003272630	A	26-09-2003	NONE		
EP 1081777	A	07-03-2001	JP 2001068096 A CN 1291800 A EP 1081777 A2 US 6558841 B1		16-03-2001 18-04-2001 07-03-2001 06-05-2003
US 2001041293	A1	15-11-2001	WO 02071508 A2 US 2004048162 A1		12-09-2002 11-03-2004
SU 826469	B	30-04-1981	SU 826469 A1		30-04-1981
JP 51080317	A	13-07-1976	NONE		
JP 53149194	A	26-12-1978	NONE		

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 H01M4/36 H01M4/58 B01J2/00 C08K9/00 C09D5/00 H01M4/36 H01M4/96 H01M4/62 H01M4/58 H01M4/90											
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB											
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 H01M C01B C09C C09D											
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche											
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX											
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 5px;">Catégorie</th> <th style="text-align: left; padding: 5px;">Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th style="text-align: left; padding: 5px;">no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: left; padding: 5px;">P, X</td> <td style="text-align: left; padding: 5px;"> PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 décembre 2003 (2003-12-05) -& JP 2003 272630 A (DENSO CORP), 26 septembre 2003 (2003-09-26) abrégué ----- -/-/ </td> <td style="text-align: left; padding: 5px;"> 1-9, 11-16, 18, 20, 21, 32, 33, 35-38, 44, 45 </td> </tr> </tbody> </table>						Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	P, X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 décembre 2003 (2003-12-05) -& JP 2003 272630 A (DENSO CORP), 26 septembre 2003 (2003-09-26) abrégué ----- -/-/	1-9, 11-16, 18, 20, 21, 32, 33, 35-38, 44, 45
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées									
P, X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 décembre 2003 (2003-12-05) -& JP 2003 272630 A (DENSO CORP), 26 septembre 2003 (2003-09-26) abrégué ----- -/-/	1-9, 11-16, 18, 20, 21, 32, 33, 35-38, 44, 45									
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents			<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe								
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*&* document qui fait partie de la même famille de brevets</p>											
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale								
28 janvier 2005			14/02/2005								
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Gamez, A								

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ZHU Q ET AL: "Oxidation resistant SiC coating for graphite materials" CARBON, XX, XX, vol. 37, no. 9, 1999, pages 1475-1484, XP004172354 ISSN: 0008-6223	1,2,4,5, 7-9, 11-13, 20,22, 26,27, 30,32, 33, 35-41, 44,45
X	le document en entier	
X	EP 1 081 777 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 7 mars 2001 (2001-03-07) page 4, alinéa 27 - page 5, alinéa 31 page 5, alinéa 34 page 6, alinéa 41 page 7, alinéa 47 page 10, alinéa 70 tableau 3	1,2,4,5, 12,28, 32-38, 44-46
A	GAJIWALA H M ET AL: "Hybridized resin matrix approach applied for development of carbon/carbon composites--I" CARBON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, vol. 36, no. 7-8, 1998, pages 903-912, XP004124155 ISSN: 0008-6223	1-50
A	le document en entier	
A	US 2001/041293 A1 (BARSUKOV IGOR V ET AL) 15 novembre 2001 (2001-11-15) page 1, alinéa 8 page 2, alinéa 16 exemple 1	1-50
A	DR J STEIN AND AL: "Mechanofusion for high performance particles" CFI BER. DKG, PROCESS ENGINEERING, vol. 79, no. 4, janvier 2002 (2002-01), pages E11-E15, XP002315531	1-50
A	le document en entier	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198207 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1982-13450E XP002315532 & SU 826 469 B (STUKACH A M) 30 avril 1981 (1981-04-30)	33-36, 44,45
A	abrégé	37,38, 40,41
		-/-

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197635 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1976-65620X XP002315533 & JP 51 080317 A (TOKAI CARBON KK) 13 juillet 1976 (1976-07-13) abrégé -----	33-36, 44,45
A		37,39
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 023 (C-038), 26 février 1979 (1979-02-26) & JP 53 149194 A (SHARP CORP), 26 décembre 1978 (1978-12-26) abrégé -----	33-36, 39,44,45

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA 03/01619

Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. Les revendications n°s _____ se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. Les revendications n°s _____ se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210

3. Les revendications n°s _____ sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prétaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s _____

4. Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s _____

Remarque quant à la réserve

Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.

Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: -

Les revendications 1 à 50 présentes ont trait à une très grande variété de composé (graphites enrobés d'un agent fonctionnel interactif). Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces composés revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux graphites enrobés de graphite de forme différente de celle du graphite constitutif du noyau, de céramiques choisis parmi TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, SiC, Si₃N₄, TiN, GaN, ou BaTiO₃, de sel fluorés sélectionnés parmi LiF ou CaF₂, les métaux ou alliages métalliques constitué par Si, Sn, Ag et Al, les oxydes choisis parmi MgO, Li₂CO₃ ou SiO₂, les polymères sélectionnés parmi les polymères à quatre branches, les polyoxydes de propylène et les polyoxydes d'éthylène d'un poids moléculaire moyen variant entre 150 et 20000, les polysiloxanes choisis parmi poly(dimethyl)siloxane, poly(ethoxysiloxane), poly(octamethyl)trisiloxane d'un poids moléculaire variant de 150 à 10000 ou poly(dimethylsiloxane-co-methylphenylsiloxane) d'un poids moléculaire d'environ 800 (description p10,13,exemples p14 à p18)

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.5) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 2003272630	A	26-09-2003	AUCUN		
EP 1081777	A	07-03-2001	JP 2001068096 A		16-03-2001
			CN 1291800 A		18-04-2001
			EP 1081777 A2		07-03-2001
			US 6558841 B1		06-05-2003
US 2001041293	A1	15-11-2001	WO 02071508 A2		12-09-2002
			US 2004048162 A1		11-03-2004
SU 826469	B	30-04-1981	SU 826469 A1		30-04-1981
JP 51080317	A	13-07-1976	AUCUN		
JP 53149194	A	26-12-1978	AUCUN		